



AUSLEGESCHRIFT 1 139 972

R 14674 IVd/39b

ANMELDETAG: 21. JULI 1954

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 22. NOVEMBER 1962

1

Es ist bekannt, Polyäthylen mit Molekulargewichten bis etwa 50 000 herzustellen, indem man reines Äthylen in Hochdruck-Stahlröhren unter Sauerstoffzufuhr bei Temperaturen von etwa 200°C und Drücken von etwa 1500 kg/cm² polymerisiert. Bisher gelang es nicht, dieses Hochdruckpolyäthylen auf einfachem Wege zu porösen Körpern zu verarbeiten.

Man konnte zwar schon Polyvinylchlorid in poröse Kunstharzmassen überführen, indem man es in pulverförmigem bis grobkörnigem Zustand versinterte. Hierbei entstanden mikroporöse bis grobporige, für Zwecke des Bekleidungs wesens verwendbare Massen.

Nach einem neueren Vorschlag kann man Polyäthylen herstellen durch Polymerisation von Äthylen bei Drücken unterhalb von etwa 100 kg/cm² und bei Temperaturen bis etwa 100°C, wenn man in Gegenwart von Katalysatoren arbeitet, die aus Gemischen von metallorganischen Verbindungen, insbesondere Aluminiumalkylverbindungen, mit Metallverbindungen der IV. bis VI. Nebengruppe des Periodischen Systems, insbesondere mit Titanverbindungen, bestehen (vgl. deutsche Patentanmeldungen R 14 501 IV b/39 c [deutsche Patentschrift 1 008 000] und Z 3882 IV b/39 c [deutsche Patentschrift 1 008 916]).

Die Herstellung der Polyäthylene nach dem vorgeschlagenen neuen Verfahren ist nicht Gegenstand der Erfindung. Diese betrifft die Herstellung poröser Körper aus dem, wie erwähnt, gewonnenen hochmolekularen Produkt mit Molekulargewichten oberhalb 100 000.

Es wurde gefunden, daß man poröse Formkörper aus hochmolekularen thermoplastischen Kunstharzen durch Sintern des kleinteiligen Polymeren bei erhöhter Temperatur ohne oder mit Anwendung von Druck mit sehr guten Ergebnissen herstellen kann, wenn man Schüttungen von kleinteiligem Polyäthylen mit einem Molekulargewicht über 100 000 unter Luftabschluß, gegebenenfalls in Gegenwart inerte r Gase oder im Vakuum, auf Temperaturen zwischen 150°C und der Temperatur, bei der unter Berücksichtigung des verwendeten Druckes noch keine Zersetzung und/oder Gelierung des Polyäthylens eintritt, erhitzt, unter gleichzeitiger Formgebung. Die Erhitzung der zu verarbeitenden kleinteiligen Schüttungen kann in mehreren Stufen mit verschiedenen Temperaturen und Drücken erfolgen. Nach einer Ausführungsform des Verfahrens erfolgt die Erhitzung der zu verarbeitenden Schüttungen mit Hilfe von vorerhitzten inerten Gasen oder Dämpfen, die man durch die zu verarbeitende Masse leitet.

Die kleinteilige Form des als Ausgangsmaterial zu

Verfahren zur Herstellung poröser Körper aus hochmolekularen thermoplastischen Kunstharzen

Anmelder:

Ruhrchemie Aktiengesellschaft,
Oberhausen (Rhld.)-Holten

Dr. Herbert Göthel, Dipl.-Chem. Eugen Jacob,
Oberhausen (Rhld.)-Sterkrade,
Dr. Helmut Kolling und Dr. Otto Roelen,
Oberhausen (Rhld.)-Holten,
sind als Erfinder genannt worden

2

verwendenden Polyäthylens ist beliebig. Außer pulverförmigem Material kann man die Polyäthylenteilchen auch beispielsweise in Form von Körnern, Fasern, Schuppen, Ringen, Scheiben, Drahtabschnitten, Rohrabschnitten, Blattabschnitten oder kleinen Polyedern verwenden. Es können auch Mischungen von kleinteiligem Polyäthylen verarbeitet werden, die aus verschiedenen Ausformungen bestehen, wobei man z. B. Körner oder Schuppen in Mischung mit Fasern oder Blattabschnitten behandelt.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn man das Polyäthylen unmittelbar in dem Zustand verwendet, wie es sich bei der Polymerisation ergibt. Dieses Material kann aber auch thermisch und/oder mechanisch vorbehandelt werden. Das Material kann auch unter Zumischung von Farbstoffen oder Füllstoffen verarbeitet werden. Als Füllstoffe sind beispielsweise Magnesiumcarbonat, Kieselgur, Calciumcarbonat, Kohlenstoff oder Titanweiß verwendbar.

Die erfindungsgemäß verwendeten Reaktionstemperaturen und die Erhitzungsdauer sind von den verwendeten Arbeitsdrücken und von den gewünschten Endprodukten abhängig. Wenn kein äußerer oder nur ein sehr geringer mechanischer Druck verwendet wird, dann liegen die erforderlichen Erhitzungstemperaturen zwischen 150 und annähernd 400°C. Es gelingt, unter verschiedenen Bedingungen auch korkähnliche Körper herzustellen. In einem gewissen Bereich dieser Bedingungen kann man auch Körper erhalten, die hinsichtlich Dichte, Porosität und Wärmeleitfähigkeit dem Kork gleich sind. Um kork-

gleiche Körper zu erhalten, muß man bei der Sinterung die Anwendung zu hoher Drücke vermeiden. Zweckmäßig arbeitet man ohne oder nur mit ganz mäßigen Drücken, beispielsweise bei 0 bis 50 g/cm². Unter diesen Bedingungen muß man beispielsweise bei Polyäthylen mit Molekulargewichten von 300 000 bis 600 000 ein Temperaturgebiet von 150 bis ungefähr 170°C anwenden. Wenn man oberhalb von 170°C liegende Temperaturen benutzt, dann ergeben sich poröse Körper, die eine höhere Dichte als Kork besitzen. Im allgemeinen erhöht sich die Härte der entstehenden porösen Körper mit zunehmender Temperatur. Durch ausreichend lange Erhitzung ist die jeweils gewünschte Festigkeit der porösen Endprodukte leicht zu erreichen. Die Erhitzung kann unter erhöhtem Druck vorgenommen werden, wobei sich der Druck durch mechanische Preßvorrichtungen, insbesondere mit Stempeln oder Preßplatten, erzeugen läßt. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren tritt stets eine gewisse Volumenverminderung des Polyäthylens ein.

Die Erhitzung der Polyäthylenschüttungen wird zweckmäßig unter Ausschluß von Luft in inerte Gasatmosphäre durchgeführt, beispielsweise im Vakuum oder unter Verwendung von Stickstoff.

Eine Erhitzung im Kondensatorfeld ist bei kleinteiligen Schüttungen aus Äthylenpolymerisaten technisch nicht möglich, weil polymerisierte Kohlenwasserstoffe praktisch keinen dielektrischen Verlustwinkel besitzen. Bei der Verarbeitung von pulverförmigen oder kleinteiligen Mischungen, die neben Polyäthylen Stoffe mit ausreichendem Verlustwinkel enthalten, beispielsweise bei der Zumischung von mineralischen Füllstoffen, läßt sich eine dielektrische Erhitzung der Reaktionsmasse anwenden. Diese Erhitzungsmethode hat den Vorteil, daß auch Schüttungen von großem Umfang oder großem Querschnitt in allen Teilen gleichmäßig erhitzt werden können.

Wenn die pulverförmigen oder kleinteiligen Äthylenpolymerisate oder gemischten Polymerisate in Behälter eingefüllt und dort unter leichtem Druck erhitzt werden, dann erhalten die porösen Produkte ihre endgültige Form unmittelbar während der Herstellung. Durch Verwendung von Rohren mit rundem oder viereckigem Querschnitt lassen sich entsprechend profilierte Stäbe oder Bänder, insbesondere Rundstangen, aus porösen Massen erzeugen. Poröse Platten können in flachen Behältern von ebener oder gewölbter Form oder mit Hilfe von Etagenpressen hergestellt werden, deren metallische Zwischenlagen man durch flüssige Wärmeüberträger auf die gewünschte Temperatur bringt. Mit Hilfe von heizbaren Formen können zahlreiche andere Formteile aus pulverförmigem Polyäthylen oder Polyäthylenmischungen angefertigt werden.

Erfindungsgemäß hergestellte poröse Körper lassen sich durch mechanische Bearbeitung in der verschiedensten Weise weiterverformen, beispielsweise durch Pressen, Schneiden, Stanzen oder durch spanabhebende Arbeitsgänge, wie Drehen, Bohren, Fräsen, Sägen, Hobeln.

Auf Grund ihrer Eigenschaften sind die porösen Formkörper in hervorragender Weise für die verschiedensten Zwecke brauchbar, beispielsweise als Wärmeschutzmittel, zur Schalldämpfung, als Schwimmkörper, z. B. für Rettungsringe oder Schwimmwesten, in der Elektro- und Kabelindustrie, für Gebrauchsgegenstände aller Art.

Für Wärmeschutzzwecke kann man die porösen Körper in Form von Platten, Schalen, Bändern oder Rohren verwenden. Man kann derartige Massen aber auch in zerkleinertem Zustand, z. B. körnig oder in Erbsen- oder Nußgröße, in Hohlräume einschütten. Besonders vorteilhaft lassen sich die erfindungsgemäß hergestellten Körper zur Isolierung bei tiefen Temperaturen verwenden, da sie selbst bei tiefsten Temperaturen ihre Elastizität nicht verlieren, selbst nicht bei der Temperatur der flüssigen Luft.

Für elektrotechnische Zwecke ist der außerordentlich geringe Verlustwinkel der erfindungsgemäß hergestellten porösen Körper besonders vorteilhaft. Aus diesem Grunde lassen sich derartige Massen sehr vorteilhaft bei der Herstellung von Kabeln aller Art verwenden. Wegen der sehr guten Wärmedruckbeständigkeit sind sie insbesondere als Abstandhalter bei Hochfrequenzkabeln geeignet.

Für das bekannte, nach dem Hochdruckverfahren (britisches Patent 471 590) hergestellte Polyäthylen, für das Molekulargewichte von etwa 30 000 bis 50 000 in der Literatur beschrieben sind, gibt es, soweit bekannt, keinen Vorschlag für die Herstellung poröser Sinterkörper. Es wird auch für ziemlich ausgeschlossen gehalten, daß sich ein solches Hochdruckpolyäthylen zu porösen Körpern verarbeiten läßt, zumindest dürfte dies nicht unter Anwendung so einfacher Mittel möglich sein, wie sie die Erfindung beschreibt.

Es ist bekannt, mikroporöse bis grobporige, für Zwecke des Bekleidungswezens verwendbare Massen herzustellen, indem man pulverförmiges bis grobkörniges Polyvinylchlorid bei erhöhter Temperatur versintert. Aus dem Verhalten des Polyvinylchlorids beim Sintern lassen sich jedoch keine Voraussagen ableiten, wie sich das Polyäthylen beim Erhitzen auf höhere Temperaturen verhalten würde, was die nachstehenden Vergleichsversuche verdeutlichen. Diese Versuche wurden einerseits ausgeführt mit dem nach Ziegler hergestellten Niederdruckpolyäthylen mit Molekulargewichten von etwa 40 000 bis 60 000 und außerdem mit Polyvinylchlorid.

Vergleichsversuche

Probe	Produkt	Molekulargewicht	Behandelt	
			Stunden	°C
1	Polyäthylen	60 000	1½	140
2	Polyäthylen	600 000	2	150
3	Polyvinylchlorid	—	2	150
4	Polyäthylen	600 000	2	200
5	Polyvinylchlorid	—	2	200

Zur Durchführung dieser Versuche wurden Glaszylinder mit einem inneren Durchmesser von 35 mm und einer Höhe von 200 mm mit je 25 g der Proben gefüllt. Diese Proben wurden durch mehrmalige Evakuierung unter Zusatz von Stickstoff weitgehend luftfrei gemacht. Auf die Oberflächen der pulverförmigen Füllungen wurde ein zylindrischer Eisenkern von 250 g Gewicht aufgesetzt, was einer Belastung von 26 g/cm² entsprach. Die Glaszylinder wurden in ein Ölbad gestellt, das man auf der gewünschten Temperatur hielt. Während der ganzen Versuchsdauer standen die Füllungen unter Stickstoffschutz.

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

1. Niederdruckpolyäthylen nach Ziegler mit Molekulargewichten von 40 000 bis 60 000 blieb bei Temperaturen bis etwa 135°C als lockeres Pulver erhalten. Wurde die Temperatur über 135°C um wenige Grade erhöht, so wurde nicht etwa ein poröses Material erhalten, sondern es entstand ein durchplastifizierter Körper.
2. Wurde Polyvinylchlorid der gleichen Behandlung unterworfen, so entstanden bei Temperaturen ab etwa 125°C allerdings poröse feste Körper. Von entscheidender Bedeutung ist hier jedoch, daß mit zunehmender Temperatur eine Zersetzung des Polyvinylchlorids eintrat, wobei oberhalb 200°C schwarze, verkohlte Produkte erhalten wurden. Diese schwarzen, verkohlten Produkte waren das Ergebnis einer Zersetzung des Polyvinylchlorids, die unter HCl-Abspaltung verlief. Ein Temperaturgebiet oberhalb 150°C und ganz besonders oberhalb 200°C kam daher für die Herstellung poröser Polyvinylchloridkörper überhaupt nicht in Frage.

Aus den Versuchen ist eindeutig abzulesen, daß sowohl für Hochdruckpolyäthylen als auch für Niederdruckpolyäthylen nach Ziegler — falls Produkte mit Molekulargewichten von 40 000 bis 60 000 eingesetzt wurden — poröse Körper nicht zu erhalten sind. Da Temperatursteigerungen über 135°C hinaus beim Niederdruckpolyäthylen mit niederem Molekulargewicht zu durchplastifizierten Körpern führten, mußte es als ausgeschlossen betrachtet werden, Niederdruckpolyäthylen mit Molekulargewichten oberhalb 100 000 durch weitere Temperatursteigerung in poröse Stoffe überführen zu können. Es war anzunehmen, daß Polyäthylen — sei es nach dem Hochdruck- oder nach dem Niederdruckverfahren hergestellt — der Verarbeitung auf poröses Material nicht zugänglich sein würde.

Es wurde nun erkannt, daß für die Verarbeitung von Polyäthylen zu porösen Stoffen der entscheidende Faktor im Molekulargewicht zu sehen ist. Für Ziegler-Polyäthylen gibt es bei Molekulargewichten oberhalb 100 000 ein Gebiet, in welchem tadellose poröse Körper bei verhältnismäßig hohen Temperaturen ab 150°C erhalten werden. Trotz der angewandten verhältnismäßig hohen Sintertemperaturen tritt keine Gelierung ein. Sehr überraschend ist außerdem die Tatsache, daß auch keine Zersetzung des hochmolekularen Kohlenwasserstoffs beobachtet werden konnte, obgleich bekannt ist, daß mit zunehmendem Molekulargewicht ganz allgemein polymere Kohlenwasserstoffe leichter spaltbar werden.

Beispiel 1

Eine aus Aluminiumblech hergestellte Form von 20 cm Breite, 30 cm Länge und 5,5 cm Höhe wurde mit 300 g pulverförmigem Polyäthylen gefüllt, dessen Molekulargewicht 650 000 betrug und dessen Korngröße unter 0,3 mm lag. Nach vorsichtigem Aufsetzen eines in die Form passenden Deckels, der mit 16 kg belastet war, was einem mechanischen Flächendruck von 26,7 g/cm² entsprach, wurde die Form in einem Wärmeschrank 3 Stunden auf einer Temperatur von 150°C gehalten. Aus dem pulverförmig eingefüllten Polyäthylen entstand eine weiße poröse Platte, die sich durch Schneiden, Sägen oder Bohren leicht bearbeiten ließ. Die erfindungsgemäß hergestellte Platte besaß eine Dichte von 0,27, eine Porosität

von 75% und eine Wärmeleitfähigkeit von = 0,040, was annähernd den Eigenschaften entspricht, wie sie beispielsweise Kork besitzt.

Beispiel 2

In die gemäß Beispiel 1 benutzte Form wurden 500 g Polyäthylen mit einem Molekulargewicht von 900 000 und einer Korngröße von weniger als 0,3 mm eingefüllt. Der Deckel der Schale wurde einmal (a) mit 26,7 g/cm² und dann (b) mit 3,3 g/cm² belastet. Beide Versuche wurden mit einer Behandlungsdauer von 2 Stunden in einem auf 175°C erhitzten Wärmeschrank ausgeführt. Es entstanden weiße poröse Platten. Die Platte aus Versuch (a) hatte eine Dicke von 1,8 cm, die aus dem Versuch (b) eine Dicke von 3 cm. Beide Platten konnten durch Schneiden, Sägen oder Bohren bearbeitet werden. Die Platte aus dem Versuch (a) ließ sich außerdem leicht auf der Drehbank bearbeiten.

Die erfindungsgemäß hergestellten Platten besaßen die nachstehend angegebenen Dichten, Porositäten und Wärmeleitfähigkeiten:

Versuch	Belastung g/cm ²	Dichte	Porosität %	Wärmeleit- fähigkeit
(a)	26,7	0,54	45	0,095
(b)	3,3	0,33	67	0,048

Beispiel 3

Glaszylinder von 35 mm innerem Durchmesser und 200 mm Höhe wurden mit je 25 g des gemäß Beispiel 1 benutzten Polyäthylens gefüllt, das vorher durch mehrmalige Evakuierung unter Zusatz von Stickstoff weitgehend luftfrei gemacht worden war. Auf die Oberfläche der pulverförmigen Polyäthylenfüllungen wurde ein zylindrischer Eisenkern von 200 g Gewicht aufgesetzt, was einer Belastung von 21 g/cm² entsprach. Die Glaszylinder wurden in ein Ölbad gestellt, das man auf der gewünschten Temperatur hielt. Während der ganzen Versuchsdauer standen die Polyäthylenfüllungen unter Stickstoffschutz.

Die Eigenschaften der erhaltenen zylindrischen porösen Körper sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt:

Temperatur °C	Versuchsdauer Stunden	Dichte	Porosität %	Wärmeleit- fähigkeit
200	1½	0,58	40	0,110
225	1½	0,60	38	0,115
250	1½	0,63	35	0,118
275	1½	0,65	33	0,122
300	1½	0,66	32	0,142

Beispiel 4

Es wurden 25 g Polyäthylen, dessen Molekulargewicht 540 000 betrug und dessen Korngröße über 1 mm lag, 1,5 Stunden bei 150°C und einer Belastung von 21 g/cm² in einem gemäß Beispiel 3 dimensionierten Glaszylinder temperiert. Es entstand ein poröser zylindrischer Körper, der eine Dichte von 0,44, eine Porosität von 55% und eine Wärmeleitfähigkeit von = 0,071 besaß.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung poröser Formkörper aus hochmolekularen thermoplastischen Kunstharzen durch Sintern des kleinteiligen Polymeren bei erhöhter Temperatur ohne oder mit Anwendung von Druck, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Schüttungen von kleinteiligem Polyäthylen mit einem Molekulargewicht über 100 000 unter Luftabschluß, gegebenenfalls in Gegenwart inerte Gase oder im Vakuum, auf Temperaturen zwischen 150°C und der Temperatur, bei der

unter Berücksichtigung des verwendeten Drucks noch keine Zersetzung und/oder Gelierung des Polyäthylens eintritt, erhitzt, unter gleichzeitiger Formgebung.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhitzung der zu verarbeitenden kleinteiligen Schüttungen in mehreren Stufen mit verschiedenen Temperaturen und Drücken erfolgt.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Schweizerische Patentschriften Nr. 229 429, 234 358;
britische Patentschrift Nr. 679 549.